

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-77892

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I	
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J
C 0 8 J 5/24		C 0 8 J 5/24	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	B
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-246360

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月11日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 東崎 栄造

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 銅張積層板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 使用する樹脂組成物が実質的に無溶剤系であり、繊維質基材へ気泡を残すことなく含浸することができ、連続生産が可能な銅張積層板の製造方法を提供するところにある。

【解決手段】 (イ) エポキシ樹脂、(ロ) フェノールノボラック樹脂、(ハ) エポキシ樹脂硬化剤からなる常温で固形或いは半固形状の樹脂組成物を加熱により流動化し銅箔に塗工した後、繊維質基材を積載し、更に別の銅箔をラミネートし、次いで加熱により一体硬化させる銅張積層板の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ)エポキシ樹脂、(ロ)フェノールノボラック樹脂、(ハ)エポキシ樹脂硬化剤からなる常温で固形或いは半固形状の樹脂組成物を加熱により流動化し銅箔に塗工した後、繊維質基材を積載し、更に別の銅箔をラミネートし、次いで加熱により一体硬化させることを特徴とする銅張積層板の製造方法。

【請求項2】 繊維質基材の通気度が、 $1\sim 15\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ である請求項1記載の銅張積層板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、連続生産が可能な銅張積層板の製造方法を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、繊維質基材を用いてプリント回路基板を製造する場合、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂組成物を溶剤で希釈し、その樹脂組成物を繊維質基材に含浸させ、プリプレグを作成し、その後プリプレグを積層しプレス等で熱硬化する製法が一般的に知られている。また、プリプレグ作製時の経済性と低公害化のために樹脂組成物の無溶剤化が望まれており、無溶剤型液状熱硬化性樹脂組成物も開発されている。上記の溶剤を使用した一般的製法は、プリプレグの作製時に熱による乾燥・Bステージ化を行う必要があり、そのためコストが高い、生産性が悪い、Bステージ化のコントロールが難しい等の問題点を有している。また、無溶剤型液状熱硬化性樹脂組成物においても乾燥工程は省けるもののBステージ化の問題点は解決されず、更に、繊維質基材への樹脂含浸が難しいため基材に多くの気泡を内在するという問題が生じる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的とするところは、使用する樹脂組成物が実質的に無溶剤系であり、繊維質基材へ気泡を残すことなく含浸することができ、連続生産が可能な銅張積層板の製造方法を提供するところにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は、銅張積層板としての優れた特性を有する特定の樹脂組成物を用いることを特徴とするものであり、本発明の銅張積層板の製造方法の優れている点としては、繊維質基材に気泡を残すことなく樹脂を含浸し、ラミネート出来ることである。このためには、樹脂組成物は加熱により流動化した状態で高分子量反応が比較的進行しないものが好ましい。

【0005】即ち、本発明は、(イ)エポキシ樹脂、(ロ)フェノールノボラック樹脂、(ハ)エポキシ樹脂硬化剤からなる常温で固形或いは半固形状の樹脂組成物を加熱により流動化し銅箔に塗工した後、繊維質基材を

積載し、更に別の銅箔をラミネートし、次いで加熱により一体硬化させることを特徴とする銅張積層板の製造方法であり、好ましくは繊維質基材の通気度が、 $1\sim 15\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ である上記記載の銅張積層板の製造方法である。

【0006】本発明に用いられる(イ)のエポキシ樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、またはこれらの混合物である。ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型またはF型が使用され、特に耐熱性の面でビスフェノールA型のものが好ましい。ノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型やクレゾールノボラック型等が使用され、特に耐熱性の面でクレゾールノボラック型のものの使用が好ましい。

【0007】本発明に用いられる(ロ)のフェノールノボラック樹脂は、フェノール類とパラホルムアルデヒド、ホルマリン水溶液等のホルムアルデヒドと反応させたものであり、通常は塩酸またはシュウ酸等の無機酸や有機酸等を触媒にして得られるノボラック型フェノール樹脂が用いられる。

【0008】本発明に用いられる(ハ)エポキシ樹脂硬化剤としては、一般に用いられる各種硬化剤が使用できる。例えば、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン等の芳香族ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレントリアミン、メンセンジアミン、イソホロレンジアミン等の脂肪族ポリアミン、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール等のイミダゾール類、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の酸無水物、三フッ化ホウ素のアミン錯体、ジシアングリアミドまたはその誘導体等が挙げられ、これらをエポキシアダクトしたものやマイクロカプセル化したものも使用できる。

【0009】また、本発明においては、必要に応じてエポキシ樹脂の硬化促進剤を添加しても良い。硬化促進剤としては、一般に用いられる各種硬化促進剤が使用でき、例えば、トリブチルアミン、ベンジルメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)メチル)フェノール等の第三級アミン類、2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール等のイミダゾール類、尿素類、ホスフィン類、金属塩類等が挙げられ、これらは単独で使用しても2種以上を併用しても良い。エポキシ樹脂硬化剤量としては、硬化剤の種類によって異なるが、通常グリシジル基に対して0.1~1.0当量である。

【0010】本発明に用いられる繊維質基材としては、ガラス繊維織布が挙げられるが、開織することにより織布の通気度を $1\sim 15\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ としたものが好ましい。通気度が $1\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ より小さい場合、樹脂含浸が困難となり、また、 $15\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ より大きい場合、基材中に気泡を残す恐れがあり好ましくない。樹脂組成物を加熱により流動化し銅箔に塗工した後、繊維質基材を積載することにより、樹脂組成物が繊維質基材に含浸される。

【0011】その他、本発明の樹脂組成物には必要に応じて、保存安定性のために熱重合防止剤、可塑剤、消泡剤などが添加できる。調整された樹脂組成物は、加熱することにより流動化し、繊維質基材へ含浸可能なワニス状態にしている。これを銅箔に塗布し、繊維質基材を積載することにより気泡を残すことなく含浸、ラミネート可能な状態にすることができる。この様な樹脂含浸からラミネートを行う一貫製法が本発明の最大の特徴である。これらの成分からなる本発明のアプリプレグ用樹脂組成物は、実質的に無溶剤系でありながら、繊維質基材へ気泡を残すことなく含浸し、低コストで生産性良く積層板を作製できる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0014】《実施例1》ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量約470）100g、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量約180）60g及びフェノールノボラック樹脂30gを $150^\circ\text{C}$ の温度で溶融混合した後、樹脂温度を $90^\circ\text{C}$ まで冷却し、硬化剤としてジシアンジアミド5gを添加し、十分攪拌後冷却して半固形状の樹脂組成物を調整した。次に、この樹脂組成物を $110^\circ\text{C}$ に加熱して流動化させたものを銅箔に樹脂層の厚み $60\mu\text{m}$ 程度塗布し、この温度を維持したまま $50\mu\text{m}$ 厚のガラスクロスを重ね60秒放置し、ガラスクロスに樹脂を含浸させた。その後、表面温度 $110^\circ\text{C}$ の熱ロールで樹脂表面に $18\mu\text{m}$ の銅箔をラミネートした。次いで作製した両面板を $170^\circ\text{C}$ 、2時間熱硬化させて銅張積層板を得た。この銅張積層板の評価結果を表1に示す。

【0015】《実施例2》オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量約210）100g、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量約180）40g及びフェノールノボラック樹脂30gを $150^\circ\text{C}$ の温度で溶融混合した後、樹脂温度を $90^\circ\text{C}$ まで冷却し、硬化剤としてジシアンジアミド4g及びトリフェニルホスフィン0.3gを添加し、十分攪拌後冷却して半固形状の樹脂組成物を調整した。以下、実施例1と同様にして銅張積層板を得、物性の測定を行った。結果を表1に示す。

【0016】《実施例3》ビスフェノールA型エポキシ

樹脂（エポキシ当量約470）100g、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量約180）60g及びフェノールノボラック樹脂30gを $150^\circ\text{C}$ の温度で溶融混合した後、樹脂温度を $90^\circ\text{C}$ まで冷却し、硬化剤としてジシアンジアミド5gを添加し、十分攪拌後冷却して半固形状の樹脂組成物を調整した。次に、この樹脂組成物を $110^\circ\text{C}$ に加熱して流動化させたものを銅箔に樹脂層の厚み $60\mu\text{m}$ 程度塗布し、この温度を維持したまま $50\mu\text{m}$ 厚の開織して通気度 $10\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ としたガラスクロスを重ね60秒放置し、ガラスクロスに樹脂を含浸させた。その後、表面温度 $110^\circ\text{C}$ の熱ロールで樹脂表面に $18\mu\text{m}$ の銅箔をラミネートした。次いで作製した両面板を $170^\circ\text{C}$ 、2時間熱硬化させて銅張積層板を得た。この銅張積層板の評価結果を表1に示す。

【0017】《実施例4》オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量約210）100g、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量約180）40g及びフェノールノボラック樹脂30gを $150^\circ\text{C}$ の温度で溶融混合した後、樹脂温度を $90^\circ\text{C}$ まで冷却し、硬化剤としてジシアンジアミド4g及びトリフェニルホスフィン0.3gを添加し、十分攪拌後冷却して半固形状の樹脂組成物を調整した。以下、開織して通気度 $5\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ としたガラスクロスを用いて実施例3と同様にして銅張積層板を得、物性の測定を行った。結果を表1に示す。

【0016】《比較例1》ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量約470）100g、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量約180）60g及びフェノールノボラック樹脂30gをアセトンに溶解させたものにジシアンジアミド5gを添加した後、ホモキナーで十分攪拌してアプリプレグ用樹脂組成物を調整した。これをガラスクロスに塗布し、乾燥・Bステージ化させてアプリプレグを得た。その後、表面温度 $110^\circ\text{C}$ の熱ロールでアプリプレグの両面に $18\mu\text{m}$ の銅箔をラミネートした。次いで作製した両面板を $170^\circ\text{C}$ 、2時間熱硬化させて銅張積層板を得た。この銅張積層板の評価結果を表1に示す。

【0017】《比較例2》ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量約470）100g、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量約180）60g及びフェノールノボラック樹脂30gをアセトンに溶解させたものにジシアンジアミド5gを添加した後、ホモキナーで十分攪拌してアプリプレグ用樹脂組成物を調整した。これを開織して通気度が $20\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ としたガラスクロスに塗布し、乾燥・Bステージ化させてアプリプレグを得た。その後、表面温度 $110^\circ\text{C}$ の熱ロールでアプリプレグの両面に $18\mu\text{m}$ の銅箔をラミネートした。次いで作製した両面板を $170^\circ\text{C}$ 、2時間熱硬化させて銅張積層板を得た。この銅張積層板の評価結果を

表1に示す。

【0018】(測定方法)

1. 銅箔剥離強度: JIS C 6481に準じて測定した。

2. 半田耐熱試験: JIS C 6481に準じて測定\*

\*した。

3. 耐薬品性試験: 10%苛性ソーダ水溶液に常温で24時間浸漬。

【0019】

表 1

	銅箔剥離強度 (kg/cm)	半田耐熱試験	耐薬品性試験
実施例1	1.7	良好	良好
実施例2	1.5	良好	良好
実施例3	1.8	良好	良好
実施例4	1.7	良好	良好
比較例1	0.6	不良	良好
比較例2	0.8	良好	良好

【0020】

【発明の効果】以上のとおり、本発明の銅張積層板の製造方法は、繊維質基材へ気泡を残すことなく含浸、ラミ※

※ネートするため、熱による乾燥・Bステージ化を行う工程を要せず容易に低コストで生産性良く銅張積層板を作成できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
// C08G 59/62

識別記号

FI  
C08G 59/62